

PAT-NO: JP406019040A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06019040 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING COMPOSITION, FILM AND METHOD  
PUBN-DATE: January 28, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MAEDA, KOICHI  
YAMAMOTO, HIROAKI  
TAKIGAWA, AKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON SHEET GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04172534

APPL-DATE: June 30, 1992

INT-CL (IPC): G03C001/735, G03C001/675 , G03F007/004 , G03F007/028  
, G03H001/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a volume-phase hologram exhibiting high diffraction efficiency and having excellent environmental resistance and durability by using an inorg. network obtained from an organometallic comp. soln. by the sol-gel method.

CONSTITUTION: A photopolymerizable monomer or oligomer contg. a photopolymerization initiator is added to an organometallic compd. soln. contg. solvent, water and catalyst, agitated and mixed to coat a substrate. The hydrolysis and polycondensation of the compd. proceed thereafter to form an inorg. network, and sol is converted to gel. As the drying continues, the

solvent and water in the network are vaporized, and the monomer or oligomer is distributed in the network over the entire film. As a result, contraction by polymerization is reduced in the interference-fringe recording, the optical characteristic and diffraction efficiency are improved, and the environmental resistance and mechanical characteristic are improved since the network consists of an org.-inorg. composite.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19040

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/735		8910-2H		
		8910-2H		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
G 0 3 H 1/02		8106-2K		

審査請求 未請求 請求項の数9(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-172534

(22)出願日 平成4年(1992)6月30日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 前田 浩一

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(72)発明者 山本 博章

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(72)発明者 滝川 章雄

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本  
板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

(54)【発明の名称】 光記録用組成物、光記録用膜及び光記録方法

(57)【要約】

【目的】 高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示し、同時に優れた耐環境性、耐久性を有する体積位相型ホログラムを簡単な工程において作製することができる光記録用組成物、光記録用膜およびその記録方法を提供するものである。

【構成】 (1) 光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2) 光重合開始剤、(3) 加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4) 前記有機金属化合物のための溶媒、(5) 水、および(6) 前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用組成物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1)光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2)光重合開始剤、(3)加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4)前記有機金属化合物のための溶媒、(5)水、および(6)前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用組成物。

【請求項2】前記有機金属化合物は、加水分解および重縮合したときに、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーが重合したときに有する或る屈折率 $N_p$ とは異なる屈折率 $N_m$ を有する無機物質または無機物質を主成分とする有機無機複合体になるものである請求項1記載の光記録用組成物。

【請求項3】前記(1)～(6)の他に更に、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒または可塑剤を含む請求項1記載の光記録用組成物。

【請求項4】(1)ある屈折率を有する無機物質で構成する、内部に多数の微小連通孔を有する無機物質のネットワークの膜と、(2)前記連通孔の中に閉じ込められており、重合したときに前記無機物質の屈折率とは異なる値の屈折率をもつ光重合性モノマーまたはオリゴマーと光重合開始剤の混合物からなる光記録用膜。

【請求項5】前記混合物はさらに前記有機金属化合物のための溶媒または可塑剤を含む請求項4記載の光記録用膜。

【請求項6】請求項1記載の前記光記録用組成物を基材上に塗布し、前記有機金属化合物を加水分解、重縮合させてゲル化した膜を形成した後、乾燥により溶媒

(5)を気化させて固体状の膜状体とする光記録用膜の製造方法。

【請求項7】請求項4記載の前記光記録用膜を、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露光する第1の工程を具備する事を特徴とする光の記録方法。

【請求項8】前記第1工程に続いて、光を光記録用膜に均一に照射し、その後その光記録用膜を加熱する第2の工程を具備する請求項7記載の光の記録方法。

【請求項9】主成分で表わして、前記光重合性モノマーまたはオリゴマーを合計で10～80重量%、前記有機金属化合物を5～90重量%、光重合開始剤を0.05～30重量%、前記溶媒を5～90重量%、水を5～90重量%、および前記触媒を0.05～30重量%含有している請求項1記載の光記録用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光記録用組成物、特に屈折率変調により干渉縞を記録する体積位相型ホログラムを好適に記録することができる光記録用組成物、光記録用膜及び該膜を用いる光記録方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、その記録原理から振幅型と位相型

(屈折率変調型)、及びその構造から表面型と体積型、そして再生時の照明光と回折光の方向から透過型(反対方向の場合)と反射型(同方向の場合)などに分類されるホログラムが知られている。この中で、特に回折効率などの光学特性面において、体積位相型ホログラムは像を記録するディスプレイホログラムだけでなく、高回折効率を利用したグレーティング、光分波、集光器及びレーザービームスキャニング素子など各種光学素子としての応用も考えられている。特に、反射型の体積位相型ホログラムは干渉作用が強く波長選択性が顕著なため白色光で再生が可能であるので、その像の明るさと共に大いに注目を集めている。更にその強い波長選択性を利用して航空機、自動車、車両用のヘッドアップディスプレイまたはレーザー保護眼鏡などへの応用も一部実用化されている。

【0003】体積位相型のホログラム材料としては、銀塩のような写真感光材料や重クロム酸ゼラチン(DCG)が使用されてきた。銀塩材料はその感度が高いことから、またDCGは回折効率などの光学特性が優れていることから、今までは広く普及していた。

【0004】さて近年、銀塩、DCGに代わる体積位相型ホログラム材料としていわゆるフォトポリマーが注目されている。フォトポリマーは一般に光架橋型フォトポリマーと光重合型フォトポリマーに分類される。

【0005】前者の例としては特開昭58-114029、同58-211181など分子内に光架橋型の官能基を有する光官能型ポリマーが挙げられる。このポリマーでは干渉縞の光強度分布に従って光架橋が進行し、架橋分布として干渉縞が記録される。従ってこの方式では、高い回折効率を得るためには後工程に現像処理を要する。

【0006】また、後者の例としては特開昭53-15152、同60-502125及び特開平2-3081、同2-3082、3-50588など、いわゆる光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せなどが挙げられる。この場合には、記録材料中に光重合型のモノマーが含有されており干渉縞露光によって形成される光強度分布により光重合型モノマーの重合が選択的に進行し、組成分布に従って干渉縞が記録される。

【0007】なお、反射型の体積位相型ホログラムの回折効率はKogelnikにより次式で定義されている。

$$\eta = \tanh^2(\pi m T / \lambda_B \cos \theta_B) \quad (1)$$

ここで $\eta$ は回折効率、 $m$ は屈折率変調、 $T$ は膜厚 $\lambda_B$ はブラッグ波長、 $\theta_B$ はブラッグ角である。(1)式から分かるように回折効率を大きくするためには膜厚を厚くすること、または屈折率変調を大きくすることが必要であることが分かる。但し、膜厚を厚くすると干渉作用の増大によりバンド幅及び角度幅が狭くなるので、再生波

3

長の広バンド幅または角度域が要求される用途においては屈折率変調を大きくすることが必要となる。逆に言えば、屈折率変調を大きくすることができれば、膜厚をより小さくすることができる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の体積位相型ホログラム記録用組成物材料はそれぞれ以下に示すような問題点を有していた。

【0009】即ち、DCGは、感光材の作製からレーザー露光までの保存性が非常に悪く、その都度調整する必要がある。しかも干渉露光の後、現像、定着等の煩雑な湿式処理を要し、更には記録されたホログラムは耐光性、耐水性などの特性がまだ充分とは言えないという課題も有している。これらの課題はDCGの実生産面での応用に対し大きな障害となっている。

【0010】また、銀塩材料はその感度の点ではホログラム材料として十分な性能を有しているが、銀の粒子性のため高解像力、即ち高空間周波数を有する干渉縞の記録に難があること及び透過率の低下が問題であり、また位相型ホログラムにするためにブリーチングを行った場合に耐光性に問題が生じるといわれている。しかもDCGと同様に干渉露光の後、現像、定着等の重要かつ必須の煩雑な湿式処理を要する。

【0011】以上のような従来の体積位相型ホログラム材料の欠点を解消するものとして、近年、フォトポリマーが開発されつつある。フォトポリマーは一般に、未レーザー露光時の保存性が良く、粒子性を有さないため解像力も本質的に問題がない。また、耐光性、耐水性等も種々の組成の選択により改良することが可能であり記録後使用時の問題も改善されつつあるといわれている。

【0012】上述したように、光架橋型フォトポリマーを位相型ホログラムにするためには干渉露光後、DCGまたは銀塩材料と同様に煩雑な湿式処理が通常必要となる。また、光重合型フォトポリマーの場合も、特に屈折率差を大きくする場合には干渉露光後に湿式処理を行うこともある。

【0013】以上のような従来の課題、湿式の現像処理、記録後の耐光性、耐環境性などを克服したフォトポリマーとしていわゆる光重合型モノマーとバインダーポリマーの組合せが提案されており、この場合には記録材料中に光重合型のモノマーが含有されており干渉露光によって形成される光強度分布により光重合型モノマーの重合が選択的に進行し、組成分布に従って干渉縞が記録される。特に、特開平3-50588などは反射型位相ホログラムにおいて高い回折効率を得ることを意識し、高屈折率のモノマーに対し、バインダーとして従来よりも低屈折率のフッ素含有ポリマーを限定している。

【0014】但し、最近、体積位相ホログラムにおいては、透過型及び反射型に関わらず高い光学特性はさることながら、その応用用途拡大の観点から湿式処理不要な

4

どのホログラム記録のしやすさだけでなく高い耐熱性、耐環境性が望まれており、それを実現するためには従来とは抜本的に異なる新しいホログラム記録用材料の開発が期待されている。

【0015】本発明は上述の従来技術の課題を克服し、高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性ならびに高感度などを示し、同時に優れた耐環境性、耐久性を有する体積位相型ホログラム、特に近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラムを簡単な工程において作製することができる光記録用組成物およびその記録方法を提供するものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)光重合性モノマーまたはオリゴマー、(2)光重合開始剤、(3)加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、(4)前記有機金属化合物のための溶媒、(5)水、および(6)前記有機金属化合物の加水分解を促進させるための触媒、を含む光記録用組成物である。

【0017】本発明における光重合性モノマーとしては、分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の重合可能な基を少なくとも1個含有するモノマーが好適に使用することができる。その例として、テトロヒドロフルフリルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、ジシクロペンチニルオキシエチルアクリレート、フェニルカルビトールアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、 $\omega$ -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、トリプロモフェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、トリプロモフェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、p-プロモベンジルアクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシ)-3,5-ジプロモフェニル)プロパン、イソボルニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート等の単官能性アクリレート並びにこれらの単官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；

1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、EO変成テトラプロモビスフェノールAジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、等の多官能アクリレート並びにこれらの多官能性アクリレートに対応するメタクリレート類；スチレン、p-クロロスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等のビニル化合物；およびジエチレングリ

5

コールビスアリルカーボネート、トリアリルイソシアネート、ジアリリデンペンタエリスリトール、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物など（混合物を含む）が挙げられる。

【0018】本発明で使用される光重合性オリゴマーの例としては、上記光重合性モノマーのオリゴマーの他に、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エステルアクリレートオリゴマー、ポリオールポリアクリレート、変性ポリオールポリアクリレート、イソシアヌル酸骨格のポリアクリレートなどの多官能性オリゴアクリレートやこれらのアクリレート

に対応するメタクリレート類など（混合物を含む）が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】ポリウレタンアクリレートオリゴマーとしてはポリイソシアネートと2-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリオールの付加反応によって生成するものが例示される。ここで、ポリイソシアネートとしてはトルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

【0020】本発明で使用される、加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、および有機アルミニウム化合物のうち少なくとも1種を含むものが好ましく、特にアルコキシ基を有する金属アルコキシドが好ましい。具体的にはシリコン、チタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが単体または混合体で用いられる。その例としてテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラブトキシシランなどの有機ケイ素化合物；チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドなどの有機チタン化合物；ジルコニウムメトキシド、ジルコニウムブトキシドなどの有機ジルコニウム化合物；アルミニウムエトキシド、アルミニウムブトキシドなどの有機アルミニウム化合物などが挙げられる。またジメチルシロキサン、アミノシラン及びシラノール末端のポリジメチルシロキサンなどの側鎖に有機部を有する化合物、あるいはビニルシラン、アクリルシラン、エポキシシランなどのように他の有機モノマーと重縮可能な官能基を有する化合物で有機的に修飾しても構わない。

【0021】なお、上記金属アルコキシド以外にも金属アセチルアセトネート、酢酸塩、シュウ酸塩などのカルボン酸塩及び硝酸塩、塩化物、オキシ塩化物などの金属無機化合物を使用しても構わない。

6

【0022】上記有機金属化合物は溶液中で加水分解し重縮合が進むにつれてゾルから無機ネットワークが形成されゲルとなる。このゲルを高温加熱処理すると金属酸化物固体を作成することが出来る。

【0023】また本発明で用いられる、加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物を加水分解および重縮合させるために、溶媒、水、および前記加水分解を促進させるための触媒が必要である。この金属有機化合物を溶解すべき溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類が最も好ましい。また上記触媒としては、塩酸、酢酸、硫酸、硝酸などの酸およびアンモニアなどの塩基が使用される。

【0024】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーは、それが重合した時のポリマーの屈折率が上記有機金属化合物が加水分解、縮合反応して得られた屈折率と異なること、そしてこの屈折率の差は大きいほど好ましい。好ましくは両者の差が少なくとも0.01であることが必要であり、そのような屈折率の差が生じるように光重合性モノマーまたはオリゴマーと有機金属化合物の組合せを選ぶ必要がある。この屈折率の差の大きな、例えば0.03以上の組合せを選べば体積位相型ホログラムに重要な大きな屈折率変調を得ることができる。従って、例えば無機ネットワークが低屈折率のSiO<sub>2</sub>から形成されていれば、光重合性モノマーとしては高屈折率のモノマーを使用する。一方、高屈折率のTiO<sub>2</sub>から形成されていれば、光重合性モノマーとしては相対的に低屈折率のモノマーを使用することが肝要である。好ましい上記の組合せの具体的な例としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（重合した時のポリマーの屈折率=1.555）とテトラエトキシシラン（加水分解、縮合反応し最終的に高密度化して得られた屈折率=1.46）、トリメチロールプロパントリアクリレート（屈折率=1.519）とチタンプロポキシド（屈折率=2.40）などが挙げられる。

【0025】前述の光重合性モノマーまたはオリゴマーを効率よく重合させるために、これに光重合開始剤を添加しておく必要がある。本発明の光重合開始剤としては以下に示す化合物が挙げられる。例えば、2,3-ボルナンジオン（カンファーキノ）2,2,5,5-テトラメチルテトラヒドロ-3,4-フラン酸（イミダゾールトリオン）などの環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物、3,3',4,4'-テトラ-（ $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン、ジアセチル、ベンジル、ミヒラズケトン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのケトン類、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキサイドなどの過酸化物、アリルジアゾニウム塩などのアゾ化合物、N-フェニルグリシンなどの芳香族カルボン酸、2-クロロチオキサントン、

7

2, 4-ジエチルチオキサントンなどのキサンテン類、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、トリフェニルアルキルほう酸塩、鉄アレン錯体、ビスイミダゾール類、ポリハロゲン化合物、フェニルイソオキサゾロン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチ\*

光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計  
光重合開始剤  
前記有機金属化合物  
前記有機金属化合物のための溶媒  
水  
前記触媒

を含有していることが好ましい。上記光重合性モノマーまたはオリゴマーの合計が10重量%未満では、または80重量%以上では高い回折効率が得られ難くなる。同様に上記有機金属化合物が5重量%未満または90重量%を超えると高い回折効率が得られない。

【0027】この組成物は必要に応じてそれぞれ光増感剤を0.01~10重量%、可塑剤を0.01~10重量%を含有させることができる。

【0028】使用する光重合性モノマーまたはオリゴマーが固体であるかまたは高粘性を有する場合には、それを溶解するための溶媒が必要である。ただし光重合性モノマーまたはオリゴマーが先に述べた有機金属化合物のための溶媒に溶解する場合、例えばイソプロピルアルコールはテトラエトキシシラン（加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物）の溶媒であると共に、2-ヒドロキシ-3-フェノキシヘキシルアクリレート（固体の光重合性モノマー）の溶媒でもあるので、前記有機金属化合物のための溶媒であるイソプロピルアルコールは光重合性モノマーまたはオリゴマーのための溶媒を兼用することができる。

【0029】また、加水分解および縮合反応可能な有機金属化合物、例えばシリコン系化合物としてジメチルシロキサン、アミノシラン、及びシラノール末端のポリジメチルシロキサン、アーマタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アークルジシロキシプロピルトリエトキシシランにより無機ネットワークを有機修飾して有機無機複合体としても構わない。すなわち上記化合物のうち例えばジメチルシロキサン、ポリジメチルシロキサンを、上記加水分解および重縮合が可能である有機金属化合物、例えばテトラエトキシシランと組み合わせ、シロキサン無機ネットワーク中に有機基を導入しフレキシビリティを付与させ光記録膜の持つ脆さを和らげることもできる。

【0030】本発明の光記録用組成物に可塑剤を添加することができる。可塑剤は光記録用組成物中の光重合性モノマー（またはオリゴマー）に可塑性を付与するためのものであり、可塑剤の例として、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、グリ※50

8

\*ルケタールなど（混合物を含む）が挙げられる。更には助剤として、アミン類、チオール類、p-トルエンスルホン酸なども挙げられる。

【0026】本発明の光記録用組成物は主成分で表わして、

10~80重量%、  
0.05~30重量%、  
5~90重量%、  
5~90重量%、  
5~90重量%、および  
0.05~30重量%

※セリルトリブチレート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ジエチルアセート、ジエチルセバケート、トリブチルフォスフェートなどを挙げることができる。

【0031】更に、本発明の光記録用組成物に色素のような増感剤を添加することができる。使用される色素などとしては以下に示す化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。例えば、メチレンブルー、アクリジンオレンジ、チオフラビン、ケトクマリン、エリスロシンC、エオシンY、メロシアニン、フタロシアニン、ボルフィリンなど（混合物を含む）の可視光域に吸光を持つ化合物である。

【0032】また、本発明の光記録用組成物に対し、上記成分に加えてレベリング剤その他の添加剤を追加することも実際に光記録用フィルムとして提供する場合には非常に有用である。

【0033】次に本発明の原理について述べる。

【0034】溶媒、水、および触媒である酸または塩基を一定量含む有機金属化合物溶液中に、光重合開始剤、および必要に応じて光増感剤、可塑剤などの添加剤を含有した光重合性モノマーまたはオリゴマーを加え、攪拌、混合する。均一に混合された溶液は基板の上に種々の方法でコーティングされ膜状体を得られる。この段階では粘性液体からなる膜状体であるが、コーティングの後に時間が経過するにつれ、有機金属化合物の加水分解、重縮合が進行し無機ネットワークが形成され、ゾルからゲルに変化する。更に、強制乾燥または自然乾燥を進めることによって、無機ネットワーク中に含まれていた溶媒、水等の揮発成分が蒸発していき、結果として固体状の光記録用フィルム（膜状体）を得られる。この過程において、無機ネットワークに互いに連通したボア（空隙）が形成されるが、本発明においては同時に液体状の光重合性モノマーまたはオリゴマーが存在しているので、これらによってボアは順次満たされ、このためゾルゲル法において通常発生する大きなネットワークの収縮は実質的に発生しない。最終的には膜状体全体にわたって形成されている無機ネットワーク中に光重合性モノマーまたはオリゴマーが分布していることになる。この状態のフィルムに均一な光を照射して光重合してモノマ

一またはオリゴマーを重合させたフィルムの比表面積をBET法で測定したが、比表面積は実質的にゼロであった。なお、光重合性モノマーまたはオリゴマーモノマーの入っていない組成物を用いて同様に膜を作りこれを比較例として測定したが、この場合は $420\text{m}^2/\text{g}$ であったので、本発明により作られた無機ネットワークの実質的にゾルゲル反応中に形成されたボアは殆どすべて光重合性モノマーまたはオリゴマーで満たされていることを示している。

【0035】また、本発明においては、上記ボアを満たす有機部分の領域が波長オーダーより大きくならないように設定すると、両者の屈折率が異なっても散乱は少なく、実質的に透明となる。

【0036】製造された当初の光記録用フィルム中では、光重合性モノマーまたはオリゴマーはフィルム全体に形成された無機ネットワーク中に均一に保持されているが、光記録をおこなうためにレーザーなどの二光束干渉露光によって形成された干渉縞の露光による光記録用フィルム内部での光強度分布により選択的に重合が開始される。すなわち光強度が強い部分で重合が始まりそれつれモノマーが消費されるので、隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分にモノマーが供給され更に重合が促進される。この際に、もともと光強度が強い部分に存在していた無機ネットワークの一部分は、光強度が弱い部分から供給されたモノマーにより体積が大きくなった重合体により押し出されて、光強度が弱い隣接部分に移動またはシフトすることとなり、最終的には光強度が強い部分である、光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合したポリマーリッチ領域と、それとは逆に光強度が弱い部分である、相対的に無機ネットワークリッチ領域とに区分され、その両領域の間に大きな組成差が生じるものと考えられる。この時に光重合性モノマー（またはオリゴマー）が重合したポリマーの屈折率 $N_p$ と無機ネットワークの屈折率 $N_m$ （前記有機金属化合物が、加水分解および重縮合してできた無機物質が有する屈折率）との差が大きければ大きいほど、組成差に見合っ

【0037】本発明における光記録材料は、従来の溶剤可溶性の熱可塑性重合体バインダーを利用した光重合型フォトポリマータイプのものに比べて次に述べるような長所を有している。

【0038】第一には屈折率変調の増大が挙げられる。有機バインダーの場合はポリマーの屈折率に限界があり、実際上の使用条件を考えると1.6台が限界かとも思われる。これに対し無機ネットワークの場合には例えば、チタニア、ジルコニアなどを利用して高密度化した場合には2.2~2.4といった非常に高い屈折率も得られるので、更に大きな屈折率差を有する光記録材料も得られる。勿論、逆に屈折率1.46のシリカと高屈折率モノマーの組合せでも構わない。

【0039】第二には最終的に得られる本発明の光記録用膜または光記録膜は非常にマイクロな有機無機複合体構造から成っているため、全ポリマータイプの従来品と比較して高い耐熱性、耐環境性、機械的特性などが得られる。また、無機ネットワークがシリカの場合にはシラノール結合によりガラス基板との接着性が向上する。

【0040】実際に光記録をする際には、微細な間隔を有する干渉縞を記録するので、露光光学系全体を防振台上に載せ振動、空気の揺らぎなどに細心の注意をして、かつ光記録用膜自体が干渉縞記録の過程で移動しないように注意する必要がある。

【0041】本発明においては前述のように、前記光記録用組成物液状体を基材上に塗布し、有機金属化合物が加水分解、縮合反応することによりゲル化した後、乾燥により溶剤などを気化させて固体状膜状体とする。この時、無機ネットワークは、固体状を保っているため、干渉縞記録の過程で基材に対して相対移動するおそれはない。また、固体状であるため、記録光の光学特性に重大な影響を与える膜厚を正確に規定することができ、また、実際上の取扱い性も向上する。

【0042】本発明において、無機ネットワークを使用することにより、光材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができるという効果を奏する。即ち、本発明の光記録用組成物は基本的には光重合型の材料に属するため、干渉縞記録前後に重合収縮を必ず伴う。この重合収縮が大きければ、やはり干渉縞を忠実に記録することが困難であり、光の光学特性、特に回折効率、再生波長などに重大な悪影響を及ぼすので、できる限り重合収縮率を小さくする必要がある。特に反射型の体積位相型光記録においては透過型の記録と比較して非常に細かい干渉縞の記録が要求されるので、露光中の記録材料の収縮などは極力避けなければならない。上記光重合性モノマー（またはオリゴマー）の選択的重合により作られる屈折率差もその細かい干渉縞に対して忠実に記録されていなければ、位相型ホログラム、特に反射型ホログラムで回折効率、再生波長の半値幅などを理論値近く得ることはできない。

【0043】本発明においては、有機金属化合物溶液からゾルゲル法を利用して得られた無機ネットワークを使用することにより、バインダーを用いたホログラム記録用フォトポリマーと同様にホログラム材料の干渉縞記録時の重合収縮を極力低減することができ、干渉縞を忠実に記録することができる。従って、ホログラムの重要な光学特性、回折効率、再生波長の半値幅などをほぼ理論値通りに得ることが可能となった。この効果は非常に細かい干渉縞記録を要求される反射型ホログラムにおいて、特に顕著な効果をもたらす。

【0044】ホログラム記録膜中にはある程度溶媒が残存することが好ましい。溶媒が完全に消失してしまうと



11

レーザー露光して得られる光記録膜の回折効率はかなり低くなってしまう。この理由は、光記録用フィルム内部での光強度分布により選択的に重合が開始され隣接した光強度が弱い部分から光強度が強い部分へ供給移動されるべきモノマーの粘性が高くなってその供給が不十分となるためではないかと考えられる。従ってこのような相分離が所望量行われるためにはある程度の溶媒の存在が必要である。ただし、高沸点の可塑剤を光記録用組成物中に予め添加しておけば溶媒同様に相分離に対して潤滑剤的な効果を示し、溶媒がほぼ完全に消失するような減圧乾燥を行っても、可塑剤は残存するので高い回折効率を有する光記録膜が得られる。

【0045】次に本発明の光記録用組成物を用いて光を記録する方法を説明する。光記録材料を調製するには、ゾルゲル出発溶液、即ち、水、溶媒、触媒となる酸、塩基を含む有機金属化合物溶液中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤を溶解するのであるが、必要であれば、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、メチレンクロライド、テトラヒドロフランその他の溶媒（これらの混合物を含む）が用いられる。これらの溶剤の使用量は通常、光記録用組成物の主成分100重量部（溶剤を除く）に対して、10～1000重量部である。

【0046】その後、上記のような組成比で他の本発明の光記録用組成物を添加した後、この液状物をガラス板、樹脂フィルムなどの平滑な表面上に種々の塗布方法を用いてコーティングを行う。コーティング方法としてはスピコート、ディップコート、フローコート（カーテンコート）など以外に、ドクターブレード、アプリケーションなどを用いた方法など種々の方法が適用できる。

【0047】その後、室温または加温状態、必要であれば更に減圧状態の下で、ゾルゲル出発溶液に含まれた溶剤または光重合性オリゴマーまたはモノマーを溶解するときに使用した溶剤を上記感光材料の塗膜の中から蒸発、除去されると、ゾルゲル法により形成された無機ネットワーク中に光重合性オリゴマー、モノマー、光重合開始剤、光増感剤などが取り込まれた固体状の光記録用フィルムが平滑な表面上に被覆された状態で得られる。光記録用フィルム膜の乾燥後厚みは通常1～50μmである。その後、得られた光記録用フィルムの表面上に、次工程で露光する可干渉性を有する輻射線に対し透明な樹脂フィルムまたはガラス板を適当な方法を用いてカバーする。これは本組成物がラジカル重合で重合が進行するため酸素による重合阻害作用を防止するためと、塵埃、異物などの付着を防止するためである。

【0048】次に上記のカバーされた光記録用フィルムを、可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露光させる。この工程（第1工程）は、一般的には可干渉性の光源としてレーザー光源を使用する公知の方法が

12

用いられる。干渉露光の方法としては従来の光露光光学系を使用して実施することができる。通常、この方法は二光束干渉露光法と呼ばれている。レーザー発振器から発振するレーザー光を、ビームスプリッター、ビームエキスパンダー、コリメーターレンズ等を用いて、2つの平行光あるいは拡散光に分けられる。そしてその一方の光束を参照光として光記録材料に入射させる。他方の光束は例えば物体像を記録する場合はその物体に照射され、そこからの反射光を物体光として光記録材料に入射される。このとき参照光と物体光が干渉縞を形成し、その干渉縞がホログラム記録材料に記録されるのである。尚、両方の光束が同一の方向から照射されるように配置した場合には透過型ホログラムが記録され、反対の方向から照射されるように配置した場合には反射型ホログラムが記録される。干渉縞を露光させるための可干渉性を有する輻射線の照射時間はその輻射線の強度、記録面積その他によって異なるが、通常0.1秒～30分であり、全露光量が0.1～1000mJ/cm<sup>2</sup>になるように露光される。

【0049】本発明において、上記ホログラム記録用組成物を可干渉性を有する輻射線によって得られる干渉縞に露出する第1の工程だけでホログラムを記録することができる。しかし上記第1の工程の次に、第1の工程で該光用記録材料中に残存する未重合の光重合性オリゴマー、モノマーの重合を完結し、そして未反応の光重合開始剤及び色素などの光増感剤を失活する第2の工程を経る事が好ましい。

【0050】この工程は、干渉露光後の光記録用組成物に対し重合または反応しうる波長を含む均一な光照射を行なうことにより行なうことができる。この均一光照射によって光材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が促進され、第1の工程のみの場合に比して屈折率差が増加するので、特に反射型ホログラムの場合は前記

（1）式の理論式から明らかなように記録ホログラムの回折効率が增大するので好ましい。更に、第2の工程により、光重合開始剤および光増感剤を不活性にすることもでき、これにより記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。この第2の工程の光照射は全露光量が通常約10～10000mJ/cm<sup>2</sup>になるように行なわれる。

【0051】また、第2の工程として、上記の均一光照射の代わりに、または上記均一光照射について、干渉露光後の光記録用組成物膜に対し60℃以上の加熱処理を行なってもよい。この加熱処理によって相分離が促進されて光記録材料中の未重合オリゴマー、モノマーの重合が完結され屈折率差が増加した上に固定化され、また溶媒が気化されるので、上述したように記録光の回折効率は更に増大し、かつ記録フィルムの耐久性即ち、耐熱性、耐湿性なども向上する。上記加熱条件は通常60～200℃で1分～4時間である。

## 【0052】

【発明の効果】本発明によるホログラム記録用組成物に本発明の記録方法を適用すれば、干渉露光後の煩雑な湿式処理を必要とせず、簡便な乾式の後処理だけにより低膜厚で高回折効率、高解像力及び高透過率などの優れた光学特性そして優れた耐光性、耐熱性、耐環境性などを示す体積位相型ホログラムを得ることができる。特に、本発明の光記録用組成物及びその記録方法は近年その応用が注目されている反射型の体積位相型ホログラムを記録する際に有用である。

【0053】更に本発明によれば、屈折率変調を大きくすることができるので、高回折効率と再生波長の広バンド幅を同時に実現することができ、かつ記録後に干渉縞の層間隔を、例えば有機溶剤を用いて記録膜を膨潤させることにより拡大して不均一構造にすれば、再生波長の長波長化および再生波長のバンド巾拡大が可能であるので、熱線反射膜として建築、車両用窓としても有用である。

## 【0054】

【実施例】以下、この発明の実施例を挙げて説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】尚、以下に示す実施例においては材料のポテンシャルを簡便に把握することが出来るように図1及び図2に示す露光光学系を用い、透過型及び反射型ホログラム（回折格子）を作製した。

【0056】図1は透過型ホログラム（回折格子）を記録する光学系を示している。アルゴンイオンレーザー1は総合出力：4W、波長：514.5nmである。2はシャッター、3はスペイシャルフィルター、4はコリメーターレンズ、5はビームスプリッター、6、6'はミラー、7は記録材料である。この場合、生成される干渉縞の空間周波数（縞間隔）は記録材7に対する光束の入射角 $\theta$ により変化する。

【0057】また、図2は反射型ホログラム（回折格子）を記録する光学系を示している。この場合はホログラム記録材料の7の裏にミラー9を設置し、コリメーターレンズ4により得られた平行光束とミラーにより反射された反射光により形成される干渉縞を記録する。この時、基板ガラスと裏に設置するミラーの間には屈折率調整液（キシレン）8を用いた。

<以下に示す化合物の説明>

TEOS : テトラエトキシシラン

PDMS : ポリジメチルシロキサン

<溶液3>

TMPTA-EO6	4.75g
TMPTA	0.25g
BTTB	1.00g
ケトクマリン系色素	0.05g
塩化メチレン/メタノール (=95/5重量%)	2.00g

\* THF : テトラヒドロフラン

i-PA : イソプロピルアルコール

Ti(PO)<sub>4</sub> : チタン酸イソプロピル

M5700 : 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

TMPTA : トリメチロールプロパントリアクリレート

TMPTA-EO6 : TMPTAのエチレンオキサイド6ユニット付加物

BPhA : トリプロモフェニルアクリレート

10 POA : フェノキシエチルアクリレート

BTTB : 3, 3', 4, 4'-テトラ-( $\alpha$ -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン  
(日本油脂製、純度50%)

KCD : 3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) (日本感光色素研究所製)

## 実施例1

まず最初に有機金属化合物溶液を以下の条件で調製した。

<溶液1>

TEOS :	45g
PDMS :	5g
THF	10cc
i-PA	15cc

<溶液2>

i-PA	20cc
H <sub>2</sub> O	7.8cc
HC1	3.6cc

30 溶液1、溶液2を別途調整、攪拌した後、ゾルゲル反応（加水分解、重縮合）の触媒である溶液2を溶液1に攪拌しつつ滴下して加え均一な溶液を得た。その後、この溶液を80℃で30分間還流して、均一な有機金属化合物溶液（出発溶液）を得た。

【0058】次に以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物の溶液3を上記出発溶液に対して重量比で20、25、33重量%導入し、攪拌混合後に均一な溶液状態のホログラム記録組成物を3種類得た。なお、BTTB、ケトクマリン系色素はジオキサン、塩化メチレン、メタノールに溶解された後、光重合モノマーに予め導入され均一なモノマー溶液となっていた。

\*

最終的に得られた3種類の組成物を、暗室用ランプ下で混合後、 $300 \times 150 \times 2$  mmのガラス基板上にアプリケーションを用いてコーティングし、約10時間静置して溶媒（ジオキサン、塩化メチレン、およびメタノール）を十分に揮発させ、厚みが約 $10 \mu\text{m}$ の感光層を得た。その後、厚み $100 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートのカバーフィルムを上記感光層の上に付着させ、 $60 \times 60$  mmの大きさに切断し、ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体からなる感光材（光記録膜）を得た。

【0059】次に図1に示すような光学系においてアルゴンイオンレーザー1から発振した $514.5 \text{ nm}$ の光をコリメーターレンズ4及びビームスプリッター5により二光束の平行光に分け上記の感光材（ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体）に対して、角度 $\theta$ で入射させ露光した。なお角度 $\theta$ の値は、それぞれ $5^\circ$ 、 $14^\circ$ 、 $42^\circ$ であった。

【0060】干渉露光の後、感光材を30Wの蛍光灯を用いて3 cmの距離から約20分全面露光及び $100^\circ\text{C}$ で2時間加熱処理を行い、未重合オリゴマー、モノマーの重合を完結させ固定化した。

【0061】以上のようにして200、500、1300本/mmの空間周波数を有する干渉縞を用いて透過型ホログラム（回折格子）を3種類の記録材料各々に記録したところ、いずれの場合も良好に記録された。中でもモノマー組成物を25 wt%導入した系では特に明るい回折光が観察された。尚、露光感度はいずれの組成共に $30-50 \text{ mJ/cm}^2$ であり、高い感度を示した。

【0062】この透過型ホログラムにレーザービームを入射させたところ、各々のホログラムとも理論通りに回折光が観察され、特にブラッグ回折を明白に示す1000本/mmの空間周波数を有する透過型ホログラムの場合には明るい1次回折光が観察された。この時の回折効率は、25 wt%モノマーを導入した系については約35%であった。

#### 【0063】実施例2

実施例1に示す有機金属化合物溶液からなる出発溶液に対し、以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物、溶液4を上記出発溶液に対して重量比で20、25、33 wt%導入し、攪拌混合後に均一な溶液状態のホログラム記録組成物を3種類得た。

#### <溶液4>

M5700	4.75 g
TMPTA	0.25 g
BTB(日本油脂製、純度50%)	1.00 g
ケトクマリン系色素	0.05 g
塩化 $\text{Mg}/\text{Mg}=\text{95}/\text{5 wt}\%$	2.00 g

\*最終的に得られた組成物を、実施例1と同様にして約 $8 \mu\text{m}$ の膜厚の感光フィルムとして作製し、200、500、1000本/mmの空間周波数を有する透過型ホログラム（回折格子）を3種類の記録材料中に各々に記録したところ、実施例1の場合と同様にいずれの場合も良好に記録された。

【0064】この透過型ホログラムにレーザービームを入射させたところ、各々のホログラムとも理論通りに明るい回折光が観察され、特にブラッグ回折を明白に示す1000本/mmも透過型ホログラムの場合には非常に明るい1次回折光が観察された。

【0065】回折光の明るさは実施例1以上であったが、これは用いた光重合モノマーの屈折率がより高く、そのためより大きな屈折率変調が得られたためと考えられる。尚、本実施例で得られた透過型回折格子を $300^\circ\text{C}$ で2時間、加熱処理しても回折格子の機能は失われず、高い耐熱性を示した。比較例として、全有機組成のホログラムも同時に処理したが、こちらにおいては回折格子の機能は完全に消失していた。

#### 【0066】実施例3

実施例2で得られた記録フィルムを用いて、本実施例では反射型ホログラムの記録を試みた。露光方法は図2に示す通りである。即ち、上記の感光材（ガラス基板-感光層-ポリエチレンテレフタレートフィルムの積層体）の裏に屈折率調整液（キシレン）8を介してミラー9を設置し、コリメーターレンズ4により得られた平行光束とミラーにより反射された反射光により形成される干渉縞を記録した。

【0067】上記干渉露光後、全面露光、加熱処理を行ったが、回折効率は各工程毎に増加し、 $200^\circ\text{C}$ 加熱処理後に最大43%の値が得られた。この結果を以下の表に示す。なお、この時に要した露光感度も $30-50 \text{ mJ/cm}^2$ と高い感度であった。

各工程	回折効率 (%)
干渉露光後	10.0
全面露光後	21.1
加熱処理	
100°C-2hr	25.9
200°C-2hr	43.0

#### 実施例4

以下の条件で有機金属化合物溶液を調整した。

#### <溶液5>

Ti(OPr)4:	20 g
i-PA	20 cc

#### <溶液6>

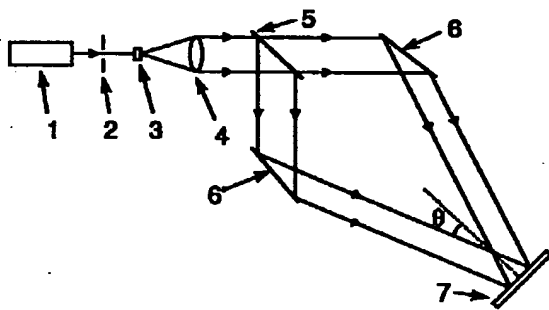
i-PA	40cc
H <sub>2</sub> O	0.5cc
HCl	2cc

溶液5、溶液6を別途攪拌した後、ゾルゲル反応（加水分解、重縮合）の触媒である溶液6を溶液5に攪拌しつつ滴下して加え均一な溶液を得た。チタンのアルコキシドは非常に加水分解を受け易いので、この場合は還留せずに出発溶液を得た。

【0068】この出発溶液に以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物を出発溶液に対して重量比で1/2導入した。攪拌混合後には完全に溶解した均一な溶液が得られた。尚、BTTB、ケトクマリン系色素はジオキサン、塩化メチレン、メタノールに溶解された後、光重合モノマーに予め導入され均一なモノマー溶液となっていた。

M5700	3g
BTTB(日本油脂)	0.4g
ケトクマリン系色素	0.01g
トルエン	13g
塩化メチレン	1.5g
メタノール	0.5g

【図1】



最終的に得られた組成物を、実施例1と同様な方法で露光し透過型回折格子を作製した。この場合、空間周波数1000本/mmの場合に、全面露光後で約35%の回折効率が得られ、更に100℃、1時間の加熱処理の後では約40%の回折効率が得られた。

【図面の簡単な説明】

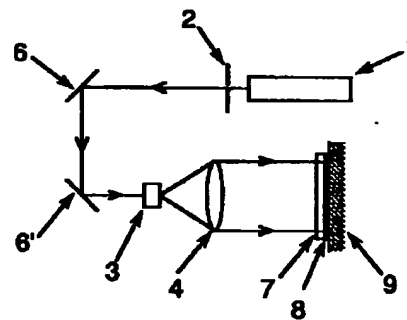
【図1】 本発明の実施例として、透過型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【図2】 本発明の他の実施例として、反射型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【符号の説明】

- 1..レーザー発振器、
- 2..シャッター、
- 3..スペシャルフィルター、
- 4..コリメーターレンズ、
- 5..ビームスプリッター、
- 6..ホログラム記録材料、
- 7..屈折率調整液（キシレン）、
- 8..ミラー

【図2】



#### 【手続補正書】

【提出日】平成5年2月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正内容】

【0068】この出発溶液に以下の組成の光重合開始剤、色素を含む光重合モノマー組成物を出発溶液に対して重量比で1/2導入した。攪拌混合後には完全に溶解した均一な溶液が得られた。尚、BTTB、ケトクマリン系色素はジオキサン、塩化メチレン、メタノールに溶

解された後、光重合モノマーに予め導入され均一なモノマー溶液となっていた。

M5700	3g
BTTB(日本油脂)	0.4g
ケトクマリン系色素	0.01g
トルエン	13g
塩化メチレン	1.5g
メタノール	0.5g

最終的に得られた組成物を、実施例1と同様な方法で露

光し透過型回折格子を作製した。この場合、空間周波数1000本/mmの場合に、全面露光後で約35%の回折効率が得られ、更に100℃、1時間の加熱処理の後では約40%の回折効率が得られた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例として、透過型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【図2】本発明の他の実施例として、反射型ホログラム（回折格子）を記録する場合に用いられる光学系の一例である。

【符号の説明】

- 1..レーザー発振器、
- 2..シャッター、
- 3..スペシャルフィルター、
- 4..コリメーターレンズ、
- 5..ビームスプリッター、
- 7..ホログラム記録材料、
- 8..屈折率調整液（キシレン）、
- 9..ミラー